

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Requested Patent EP0410199B1

Title:

PLASTICS WHICH CURE IN A SERIES OF STEPS HAVING URETHANE, UREA, SILOXANE AND ACRYLATE GROUPS ;

Abstracted Patent: US5095045 ;

Publication Date: 1992-03-10 ;

Inventor(s):

SCHWABE PETER (DE); WINKEL JENS (DE); MULLER HANNS-PETER (DE) ;

Applicant(s): BAYER AG (DE) ;

Application Number: US19900549783 19900709 ;

Priority Number(s): DE19893924308 19890722 ;

IPC Classification: C08L75/02 ;

Equivalents:

DD298940, DE3924308, ES2072336T, JP2807063B2, JP3066749, PT94772

ABSTRACT:

A hard, resistant material formed by mixing and curing a) at least one polyfunctional silicopolyether, b) at least one monomer which can be subjected to free-radical curing, c) at least one catalyst for polymerization of the free-radical monomers at high temperature, low temperature or under the influence of light, and d) at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 410 199 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 10.05.95

(51) Int. Cl. 6: C08F 283/00, A61K 6/08

(21) Anmeldenummer: 90113120.1

(22) Anmeldetag: 10.07.90

(54) Mehrstufig härtende Kunststoffe.

(30) Priorität: 22.07.89 DE 3924308

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.01.91 Patentblatt 91/05

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
10.05.95 Patentblatt 95/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 127 758
EP-A- 0 347 711
DE-A- 3 636 974

(73) Patentinhaber: BAYER AG

D-51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: Winkel, Jens, Dr.
Letterhausstrasse 1
D-5000 Köln 71 (DE)
Erfinder: Schwabe, Peter, Dr.
Dudweiler Strasse 17
D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder: Müller, Hanns-Peter, Dr.
Weizenfeld 36
D-5060 Bergisch Gladbach (DE)

EP 0 410 199 B1

Anmerkung: Innerhalb von zwölf Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das Patent einen europäischen Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft n uartige, in zw i Stufen aushärtende Kunststoffe; das sind Materialien, die - ausgehend von einem flüssigen Zustand - kontrolliert in einen elastischen Körper überführt werden können, der anschließend zu einem harten, widerstandsfähigen Material ausgehärtet werden kann. Solche Materialien sind u.a. im Dentalbereich, z.B. zur Herstellung künstlicher Zähne oder Zahnteile, von Interesse.

Mehrstufig aushärtende Systeme sind im Prinzip bekannt. So beschreibt die DE-PS 3 506 020 ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Zähne oder Zahnteile, bei dem Diisocyanate mit Polyolen in Anwesenheit von Methacrylatmonomeren zu Polyurethangelen umgesetzt werden, die anschließend durch eine radikalische Polymerisation ausgehärtet werden können. Derartige Systeme haben den Nachteil, daß die Bildung des Polyurethangels unter Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen muß, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden und sind daher für eine Anwendung in feuchter Umgebung, wie sie z.B. bei Anwendung im Mund gegeben ist, ungeeignet.

Weiterhin bekannt sind Kunststoffe zur Herstellung für provisorischen Zahnersatz, wie sie z.B. in der Dissertation von H. Frey beschrieben sind (H. Frey: Physikalische Eigenschaften verschiedener Kunststoffe für provisorischen Zahnersatz in der Kronen- und Brückenprothetik, Zürich 1980, G. Bohi, Buch- und Offsetdruck, Zürich) und werden in der Zahlheilkunde vielfach verwendet. Die Systeme bestehen aus einem Polymethacrylat Pulver, das in niedermolekularen Methacrylsäure-Estern angequollen wird. Dieses Gel kann anschließend radikalisch ausgehärtet werden. Um eine ausreichende Quellungsgeschwindigkeit zu erreichen, müssen niedermolekulare Methacrylsäureester verwendet werden, die sehr stark riechen und häufig zu allergischen Reaktionen führen.

Es wurde nun gefunden, daß Mischungen aus Silikopolyethern, wie sie in der DE-PS 3 636 924 beschrieben werden, und radikalisch härtenden Monomeren unter Verwendung mindestens zweier geeigneter Katalysatoren in zwei Stufen ausgehärtet werden können. In der ersten Stufe reagiert dabei der Silikopolyether in Anwesenheit von Säuren zu einem Gel, das in einem zweiten Schritt durch Radikalinitiatoren zu einem harten, widerstandsfähigen Material polymerisiert werden kann. Die erfindungsgemäßen Materialien sind allgemein dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) mind st ns inen polyfunktion llen Silikopolyether,
- b) mindestens ein radikalisch härt nd s Monomer,

5 c) mindestens inen Katalysator für di H iß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation d r radikalischen Monom r n und

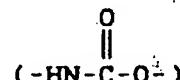
10 d) mindestens einen Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers enthalten.

Bevorzugt betrifft die Erfindung mehrstufig aushärtbare Kunststoffe, bestehend aus Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxyisilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000,

15 gekennzeichnet durch

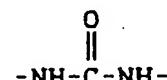
20 a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 50 bis 80 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

b) einen Gehalt an Urethangruppen



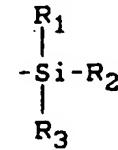
30 von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen

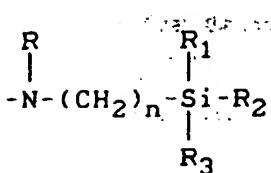


40 von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxyisilylgruppen



50 von 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2 bis 10 G w.-Teilen auf 100 G w.-Teile Polyadditionsprodukt, wobei die Alkoxyisilylgruppen im Polyaddukt üb r folgend Verbindungen ingebracht werden und f lgende Formel aufweisen:



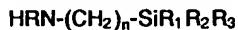
worin

n die Zahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3 darstellt,
 R Wasserstoff oder $-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ bedeutet,
 R₁ C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet,
 R₂ und R₃ die gleiche Bedeutung wie R₁ aufweisen und zusätzlich die Methyl- oder Ethylgruppe darstellen.

Bevorzugt betrifft die Erfindung mehrstufig austärbare Kunststoffe, bestehend aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Silikopolyether können hergestellt werden, indem man aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern des mittleren Molgewichtsbereiches Mn von 300 bis 6000 umsetzt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich noch aliphatische und/oder cycloaliphatische zweiwertige Alkohole eines mittleren Molgewichtes Mn von 62 bis < 300 zusetzt, und die erhaltenen Prepolymeren mit Alkoxyisilylmonoaminen umsetzt, wobei man gegebenenfalls noch aliphatisch und/oder cycloaliphatische Diamine mit primären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht Mn von 60 bis 300 mitverwenden kann, indem man

a) Alkoxyisilylmonoamine der Formel



mit den oben näher bezeichneten Bedeutungen zusetzt, wobei man ferner

b) pro 1 Gew.-Tl. Dihydroxypolyether

- 0,05 bis 1,5, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Tl. des Diisocyanates,
- 0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 Gew.-Tl. des zweiwertigen Alkoholes,
- 0,02 bis 0,40, bevorzugt 0,05 bis 0,2 Gew.-Tl. des Alkoxysilylmonoamins und
- 0 bis 0,6, bevorzugt 0 bis 0,2 G w.-Tl. des Diamins,

eins tzt.

Die Umsetzungen der Komponenten erfolgt b i Temperaturen von 20 bis 150° C, bevorzugt von

60 bis 120° C.

Die gegebenenfalls eingesetzten Diamine dienen zur Einstellung des jeweils gewünschten Molekulargewichtes.

Geeignete Diisocyanate sind insbesondere solche mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen der Formel Q(NCO)₂, in welcher Q für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele derartiger Diisocyanate sind Ethylen-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan bzw. beliebige Gemische derartiger Diisocyanate. Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren cycloaliphatische bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diisocyanate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat).

Geeignete Dihydroxypolyether sind ebenfalls solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF₃, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Aminen, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, hergestellt. Vielefach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen.

Geeignete Diamine sind vorzugsweise primäre Aminogruppen aufweisende aliphatische, cycloaliphatische oder gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Diamine des Molekulargewichtsbereichs 60 bis 300. Beispiele sind Ethylendiamin, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan (Isophorondiamin). Ganz besonders bevorzugt werden 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder das zuletzt genannte Isophorondiamin eingesetzt.

Als zweiwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 3-Methylpentandiol-(1,5), ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Poly-

ethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol in Frag.

Geeignete Monoamine sind ebenfalls bekannt, hierbei handelt es sich vorzugsweise um die technisch gut zugänglichen γ -Aminopropyl-tri-C₁-C₄-alkoxysilane bzw. um Bis-(3-C₁-C₄-alkoxysilylpropyl)-amine, ganz besonders bevorzugt ist γ -Aminopropyl-triethoxysilan.

Erfindungsgemäß geeignet sind auch Abmischungen des geschilderten Polyadditionsproduktes mit einem Vernetzungsmittel, wobei als Vernetzungsmittel bevorzugt Tetrakiselsäureester, insbesondere Tetraethoxysilan, und Polyalkoxypolysiloxane verwendet werden.

Bezogen auf 1 Gewichtsteil des Polyadditionsproduktes können 0,01 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gewichtsteile des Vernetzungsmittels eingesetzt werden.

Die Herstellung dieser Mischung erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise, beispielsweise durch Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur gegebenenfalls bei mäßig erhöhter Temperatur bis 60 °C.

Als Comonomere eignen sich prinzipiell alle radikalisch härtbaren Monomere.

Insbesondere eignen sich hierfür die an sich bekannten Methacrylate in monofunktioneller oder polyfunktioneller Form, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele sind Methylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, Butandiodimethacrylat, Hexandiodimethacrylat, Decandiodimethacrylat, Dodecandiodimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, aber auch Bis-GMA sowie die Reaktionsprodukte aus Isocyanaten, insbesondere Di- und/oder Triisocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten. Beispiele für letztere sind die Umsetzungsprodukte von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, von 1 Mol Tris (6-isocyanatohexyl)isocyanurat mit 3 Mol Hydroxyethylmethacrylat, und von 1 Mol Trimethylhexamethylendiisocyanat mit 2 Mol Hydroxyethylmethacrylat. Der Anteil dieser Verbindungen in der Mischung mit dem/den Silikopolyether(n) bewegt sich zwischen 10 und 90 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 50 und 80 Gewichtsprozent.

Die Verbindungen können mit an sich bekannten Katalysatoren ausgehärtet werden. So für die Heißpolymerisation mit Peroxiden wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert-Butylperoksoat oder tert-Butylperbenzoat, aber auch mit α,α -Azo-bis-(isobutyroethyl ester)-Benzpinakol und 2,2-Dimethylbenzpinakol.

Es können aber auch Katalysatoren eingesetzt werden, die durch Strahlung aktivierbar sind. Die Verwendung von einem Photosensibilisator zusammen mit einem Reduktionsmittel wird bevorzugt. Beispiele für Photosensibilisatoren sind α -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil. Camphorquinon wird bevorzugt verwendet. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanoethylmethylanilin, Dimethylaminoethylmethacrylat, n-Butylamin, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin oder N-Methyldiphenylamin.

Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind: Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-chlorbenzoylperoxid.

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und N-Methyl-N-(2-methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

Die peroxid- bzw. aminhaltigen Monomermischungen werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

Die erwähnten Katalysatoren werden in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare Material, verwendet, insbesondere in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%.

Der elastische Zwischenzustand entsteht durch Polykondensation von Ether-, Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxyisilylendgruppen, wie sie in der DE-PS 3 636 974 beschrieben sind. Die Silikopolyether können durch anorganische und/oder organische Säuren ausgehärtet werden. Geeignet sind z.B. saure Ionenausucher, Phosphorsäure, Dibutylphosphorsäure, verdünnte Schwefelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Adipinsäure, Salzsäure, Sulfonsäuren usw.. Bevorzugt ist die Salzsäure.

Die Materialien können durch unterschiedliche Säuregehalte auf die gewünschte Aushärtungszeit eingestellt werden.

Je nach Verwendungszweck des Werkstoffes können die Materialien auch anorganische oder organische Füllstoffe enthalten. Geeignete anorganische Füllstoffe sind z.B.:

Bergkristall, Kristoballit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-PS 2 347 591). Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbundes zur Polymermatrix des Polyacrylates vorzugsweise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftvermittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden (Progress in Organic Coatings 11,

297-308 (1983)). B vorzugsweise wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt. Es kann auch vorteilhaft sein, wenn der Füllstoff neben in ander einzusetzen, die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser und/oder einen unterschiedlichen Silangehalt besitzen.

Der Füllstoffanteil in der Mischung beträgt im allgemeinen 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%. Dem Werkstoff können auch organische Polymere oder Copolymere zugesetzt werden. Weiterhin können auch die üblichen Hilfsstoffe wie Stabilisatoren, Lichtschutzmittel und Farbstoffe enthalten sein. Beispielhaft sei die folgende Zusammensetzung der Komponente A genannt.

100 Gewichtsteile der Komponente A enthalten:

- a) 15 - 50 Gewichtsteile Silikopolyether
- b) 40 - 70 Gewichtsteile polymerisierbare Vinylverbindungen
- c) 0 - 70 Gewichtsteile Füllstoffe
- d) 0,1 - 5 Gewichtsteile Initiator für die radikalische Polymerisation
- e) 0 - 5 Gewichtsteile Hilfsstoffe

Beispielhaft sei die folgende Zusammensetzung der Komponente B genannt.

100 Gewichtsteile Komponente B enthalten:

- f) 5 - 30 Gewichtsteile einer organischen oder anorganischen Säure
- g) 0 - 10 Gewichtsteile Wasser
- h) 0,4 - 70 Gewichtsteile Vinylverbindungen
- i) 0 - 70 Gewichtsteile Füllstoff

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

800 g (0,4 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 87 Gew.-Teilen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 13 Gew.-Teilen Ethylenoxid) werden 30 Minuten bei 120 °C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Danach werden dem Ansatz 88,8 g (0,8 Mol NCO) Isophorondiisocyanat (im folgenden IPDI genannt) zugefügt und das Ganze 4 Stunden bei 120 °C bis 140 °C unter Stickstoff gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt.

NCO gef.: 1,70 %

NCO ber.: 1,89 %

Zu dem Prepolymeren werden dann 88,4 g (0,4 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan unter Rühren und Stickstoff bei 30 °C innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Dabei erwärmt sich die Mischung auf 50 °C. Man lässt anschließend bei 60 °C 30 Minuten nachreagieren. Im resultierenden Polyurethan-Polyharnstoff lässt sich IR-spektroskopisch kein NCO mehr nachweisen. Man erhält auf diese Weise nach Abkühlung ein fast farbloses, klares, viskoses Produkt mit einem Gehalt an -HN-CO-NH- von

1,237 Gew.-% und ein Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen von 6,22 Gew.-%.

Beispiel 2

1000 g (0,5 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 4000 (hergestellt durch Polyaddition von 70 Gew.-Teilen Propylenoxid auf Propylenglykol und anschließender Polyaddition von 30 Gew.-Teilen Ethylenoxid) werden wie in Beispiel 1 entwässert. Bei 40 °C werden dem Ansatz 111 g (1 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinkoktoat. Unter Rühren und Stickstoff wird der Ansatz auf 110 °C geheizt und 40 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt.

NCO gef.: 1,69 %

NCO ber.: 1,89 %

20 Nach Abkühlen auf 60 °C tropft man unter Rühren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan innerhalb von 10 Minuten ein. Dabei erwärmt sich der Ansatz auf 75 °C. Man lässt den Ansatz ohne weitere Heizung 30 Minuten nachreagieren. Im resultierenden Polyurethan-Polyharnstoff lässt sich IR-spektroskopisch kein freies NCO mehr nachweisen. Der Polyurethan-Polyharnstoff ist farblos, klar und gut gießfähig mit einem Gehalt an -HN-CO-NH- von 2,37 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen von 6,22 Gew.-%.

Beispiel 3

35 1000 g (0,5 Mol OH) eines linearen Polyethers des MG 2000 (hergestellt durch Polyaddition von gleichen Gew.-Teilen Propylenoxid und Ethylenoxid auf Propylenglykol) werden wie in Beispiel 1 entwässert. Bei 80 °C werden dem Ansatz 166,5 g (1,5 Mol NCO) IPDI in einem Guß zugegeben und anschließend 1 Tropfen Zinkoktoat. Unter Stickstoff wird der Ansatz bei 120 °C 4 Stunden gerührt. Anschließend wird die NCO-Zahl des Prepolymeren bestimmt.

NCO gef.: 1,79 %

NCO ber.: 1,80 %

40 Nach Abkühlen auf 60 °C tropft man unter Rühren und Stickstoff 110,5 g (0,5 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan zu. Danach ist der Ansatz NCO-frei. Der Polyurethan-Polyharnstoff ist eine farblose, klare und hochviskose Flüssigkeit mit einem Gehalt an -HN-CO-NH- von 2,27 Gew.-% und einem Gehalt an endständigen Alkoxyethylgruppen von 5,95 Gew.-%.

55

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 3 b schrieb n, nur mit dem Unterschied, daß dem resultierenden Polyurethan-polyharnstoff nach der Herstellung 639 g Tetraethoxysilan zugegeben werden. Die homogene Mischung ist klar, farblos und besitzt eine Viskosität 25° C von 2016 mPas.

Die gebrauchsfertige Mischung enthält 1,51 Gew.-% -HN-CO-NH- und 3,96 Gew.-% endständig gebundene Alkoxyisilylgruppen und zusätzlich 50 Gew.-% Tetraethoxysilan.

Beispiel 5a) Komponente A

In einer Mischung aus 40 Gewichtsteilen Silikopolyether (Beispiel 1) und 60 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,2 Gewichtsteile Campherchinon, 0,1 Gewichtsteile 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxitoluol und 0,5 Gewichtsteile 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-diallylamid gelöst.

b) Komponente B

4,1 Gewichtsteile 2-Hydroxyethylmethacrylat werden mit 3,5 Gewichtsteilen normaler Salzsäure gemischt.

Mischt man 10 Gewichtsteile der Komponente A mit 1 Gewichtteil der Komponente B, so härtet die Mischung in 5 Minuten zu einem elastischen Körper aus.

Bestraht man diesen Körper mit einer handelsüblichen Dentallampe (z.B. LCU, Fa. Bayer) oder in einem handelsüblichen Lichtofen (z.B. Dentacolor XS, Fa. Kulzer), so härtet der Körper zu einem starren Material aus.

Beispiel 6Basispaste

41,7 Gewichtsteile einer Lösung, bestehend aus 20 Gewichtsteilen Silikopolyether (aus Beispiel 2), 56 Gewichtsteilen 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)phenyl-propan, 23,2 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat, 0,2 Gewichtsteilen Campherchinon, 0,1 Gewichtsteilen 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxitoluol und 0,5 Gewichtsteilen 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-diallylamid werden mit 58,3 Gewichtsteilen eines nach Standardmethoden oberflächengebehandelten Glases (z.B. Glas GM 27884 k6, Fa. Schott, mit einem C-Wert von 2,1 %) zu einer Paste verarbeitet.

Vermischt man 10 Teile dieser Basispaste mit 1 Gewichtteil Komponente B aus Beispiel 5, so härtet die Mischung in 10 Minuten zu einem elastischen Körper aus.

lastischen Körper aus.

Bestraht man diesen Körper 60 sec. in einem handelsüblichen Lichtofen (z.B. Dentacol r XS, Fa. Kulzer), so erhält man einen Festkörper mit einer Biegefestigkeit von 62 N/mm², einem Biegemodul von 2400 N/mm² und einer Wasseraufnahme von 3,6 mg/cm².

Beispiel 7

41,7 Gewichtsteile einer Lösung, bestehend aus 20 Gewichtsteilen Silikopolyether (aus Beispiel 2), 55 Gewichtsteilen 2,2-Bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenyl]-propan, 22,9 Gewichtsteilen Benzoylperoxid und 0,1 Gewichtsteilen 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxitoluol werden mit 58,3 Gewichtsteilen eines nach Standardmethoden oberflächengebehandelten Glases (z.B. Glas GM 27884 k6, Fa. Schott, mit einem C-Wert von 2,1 %) zu einer Paste verarbeitet.

Vermischt man 10 Teile dieser Basispaste mit 1 Gewichtteil Komponente B aus Beispiel 5, so härtet die Mischung in 10 Minuten zu einem elastischen Körper aus.

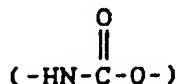
Gibt man diesen Körper 20 Minuten in kochendes Wasser, so erhält man einen Festkörper mit einer Biegefestigkeit von 69 N/mm², einem Biegemodul von 2700 N/mm².

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, LI, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE

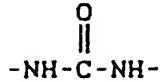
1. Mehrstufig aushärtbare Kunststoffe, bestehend aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.
2. Mehrstufig aushärtbare Kunststoffe, bestehend aus Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxyisilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000, gekennzeichnet durch
 - a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-T.-%, vorzugsweise von 50 bis 80 Gew.-T.-% auf 100 G. w.-T.-% Polyadditivprodukt,

b) einen Gehalt an Urethangruppen



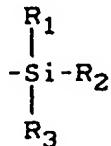
von 0,5 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen

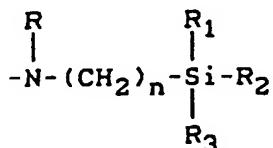


von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxysilylgruppen



von 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt, wobei die Alkoxysilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n die Zahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3 darstellt,

R Wasserstoff oder $-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ bedeutet,

R₁ C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet t,

R₂ und R₃ die gleiche Bedeutung wie R₁ aufweisen und zusätzlich die Methyl- oder Ethyl-

gruppe darstellen, mindestens in einem Methacrylat in monofunktionaler oder polyfunktionaler Form, mind. st. in einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

3. Mehrstufig aushärtbare Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Methacrylate in der Mischung mit dem Silikopolyether zu 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf den Silikopolyether, enthalten sind.

4. Mehrstufig aushärtbare Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie für die Heiß-, Kalt- und Lichtpolymerisation geeignete Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare Material, enthalten.

5. Verwendung der mehrstufig härbaren Kunststoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4 im Dentalbereich zur Herstellung künstlicher Zähne oder Zahnteile.

6. Dentalartikel, hergestellt aus mehrstufig aushärtbaren Kunststoffen gemäß Anspruch 1.

7. Künstliche Zähne, hergestellt aus mehrstufig aushärtbaren Kunststoffen gemäß Anspruch 1.

8. Künstliche Zahnteile, hergestellt aus mehrstufig aushärtbaren Kunststoffen gemäß Anspruch 1.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Dentalartikel, hergestellt aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

2. Dentalartikel, hergestellt aus Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxysilylengruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und ein mittleres Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000, g kennzeichnet durch

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 G w.-T.ilen, vorzugsweise von 50 bis 80 G w.-T. il auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

b) einen Gehalt an Urethangruppen



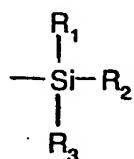
von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen

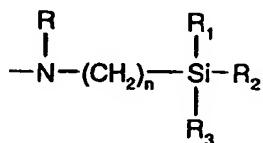


von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 - 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt und

d) einen Gehalt an endständigen Alkoxyisilylgruppen



von 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt, wobei die Alkoxyisilylgruppen im Polyaddukt über folgende Verbindungen eingebracht werden und folgende Formel aufweisen:



worin

n

die Zahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3 darstellt,

R

Wasserstoff oder -(CH₂)_nSiR₁R₂R₃ bedeutet,

R₁

C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

R₂ und R₃

die gleiche Bedeutung wie R₁ aufweist und zusätzlich die Methyl- oder Ethylgruppe darstellen,

mindestens einem Methacrylat in monofunktionaler oder polyfunktioneller Form, mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

3. Künstliche Zähne, hergestellt aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

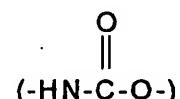
4. Künstliche Zahnteile, hergestellt aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

5. Verwendung von Dentalartikeln, hergestellt aus mindestens einem Silikopolyether, mindestens einem radikalisch härtenden Monomeren sowie mindestens einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder Lichtpolymerisation und mindestens einem Katalysator zur Kondensation des Silikopolyethers.

6. Verwendung von Dentalartikeln, hergestellt aus Ether-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthaltenden Polyadditionsprodukten mit Alkoxyisilylendgruppen einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 800 - 20 000, gekennzeichnet durch

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 25 bis 90 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 50 bis 80 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

b) einen Gehalt an Urethangruppen

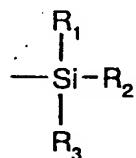


von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt,

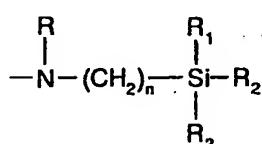
c) einen Gehalt an Harnstoffgruppen



von 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1
- 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyad-
ditionsprodukt und
d) einen Gehalt an endständigen Alkoxy-
silylgruppen



von 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2
bis 10 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Poly-
additionsprodukt, wobei die Alkoxy-silylgrup-
pen im Polyaddukt über folgende Verbin-
dungen eingebracht werden und folgende
Formel aufweisen:



worin

n

die Zahlen 1 bis 6, bevorzugt die Zahl 3
darstellt,

R

Wasserstoff oder $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ be-
deutet,

R₁

C₁-C₄-Alkoxy, bevorzugt Methoxy oder
Ethoxy bedeutet,

R₂ und R₃

die gleiche Bedeutung wie R₁ aufweisen
und zusätzlich die Methyl- oder Ethyl-
gruppe darstellen,

mindestens einem Methacrylat in monofunktion-
neller oder polyfunktioneller Form, mindestens
einem Katalysator für die Heiß-, Kalt- oder
Lichtpolymerisation und mindestens in einem Ka-
talsator zur Kondensation des Silikopoly-
ethers.

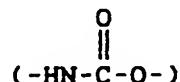
Claims

Claims for the following Contracting States :
AT, BE, CH, LI, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LU, NL,
SE

1. Plastics which are curable in a series of steps
and which consist of at least one
silicopolyether, at least one monomer which
can be subjected to free-radical curing, and at
least one catalyst for polymerization under the
influence of high temperatures, low tempera-
tures or light, and at least one catalyst for the
condensation of the silicopolyether.

15 2. Plastics which are curable in a series of steps
and which consist of polyaddition products,
containing ether, urethane and urea groups
and having alkoxy-silyl terminal groups of a
mostly linear molecular structure, with exclu-
sively aliphatically or cycloaliphatically bonded
ether, urethane and urea segments, and having
a mean molecular weight Mn of 800 - 20,000,
characterized in that they contain

- a) polyether groups in an amount of 25 to
90 parts by weight, preferably of 50 to 80
parts by weight, per 100 parts by weight of
polyaddition product,
- b) urethane groups

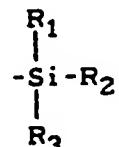


in an amount of 0.5 to 10 parts by weight,
preferably of 1 to 8 parts by weight, per 100
parts by weight of polyaddition product,

c) urea groups

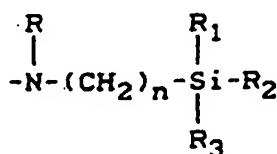


in an amount of 0.5 to 10 parts by weight,
preferably 1 - 8 parts by weight, per 100
parts by weight of polyaddition product, and
d) terminal alkoxy-silyl groups



in an amount of 1 to 25 parts by weight,
preferably 2 to 10 parts by weight, per 100

parts by weight of polyaddition product, the alkoxy silyl groups in the polyadduct being introduced in amounts of the following compounds and having the following formula:



where

n represents the numbers 1 to 6, preferably the number 3,

R denotes hydrogen or $-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,

R_1 denotes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkoxy, preferably methoxy or ethoxy,

R_2 and R_3 have the same meaning as R_1 and additionally represent the methyl or ethyl group,

at least one methacrylate in monofunctional or polyfunctional form, at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.

3. Plastics which are curable in a series of steps, of Claims 1 and 2, characterized in that the methacrylates are contained in the mixture with the silicopolyether in amounts of 10 to 90 % by weight, based on the silicopolyether.

4. Plastics which are curable in a series of steps, of Claims 1 to 3, characterized in that they contain catalysts which are suitable for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures and light, in amounts of 0.01 to 10 % by weight, based on the polymerizable material.

5. Use of the plastics which are curable in a series of steps, of Claims 1 to 4, in the field of dental medicine, for making artificial teeth or parts of teeth.

6. Dental articles made from plastics which are curable in a series of steps, according to Claim 1.

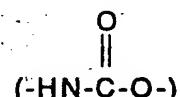
7. Artificial teeth made from plastics which are curable in a series of steps, according to Claim 1.

8. Artificial parts of teeth made from plastics which are curable in a series of steps, according to Claim 1.

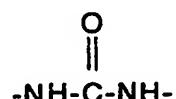
5 Claims for the following Contracting State : ES

1. Dental articles made from at least one silicopolyether, at least one monomer which can be subjected to free-radical curing, and at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.

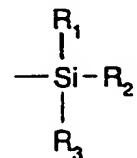
2. Dental articles made from polyaddition products, containing ether, urethane and urea groups and having alkoxy silyl terminal groups of a mostly linear molecular structure, with exclusively aliphatically or cycloaliphatically bonded ether, urethane and urea segments, and having a mean molecular weight M_n of 800 - 20,000, characterized in that they contain a) polyether groups in an amount of 25 to 90 parts by weight, preferably of 50 to 80 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product,
b) urethane groups



in an amount of 0.5 to 10 parts by weight, preferably of 1 to 8 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product,
c) urea groups

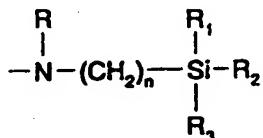


in an amount of 0.5 to 10 parts by weight, preferably 1 - 8 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product, and
d) terminal alkoxy silyl groups



in an amount of 1 to 25 parts by weight, preferably 2 to 10 parts by weight, per 100

parts by weight of polyaddition product, the alkoxy silyl groups in the polyadduct being introduced by means of the following compounds and having the following formula:



where

n

represents the numbers 1 to 6, preferably the number 3,

R

denotes hydrogen or $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,

R₁

denotes C₁-C₄-alkoxy, preferably methoxy or ethoxy,

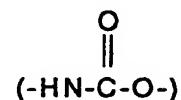
R₂ and R₃

have the same meaning as R₁ and additionally represent the methyl or ethyl group, at least one methacrylate in monofunctional or polyfunctional form, at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.

3. Artificial teeth made from at least one silicopolyether, at least one monomer which can be subjected to free-radical curing, and at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.
4. Artificial parts of teeth made from at least one silicopolyether, at least one monomer which can be subjected to free-radical curing, and at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.
5. Use of dental articles made from at least one silicopolyether, at least one monomer which can be subjected to free-radical curing, and at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.
6. Use of dental articles made from polyaddition products, containing ether, urethane and urea

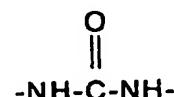
groups and having alkoxy silyl terminal groups of a mostly linear molecular structure, with exclusively aliphatically or cycloaliphatically bonded ether, urethane and urea segments, and having a mean molecular weight Mn of 800 - 20,000, characterized in that they contain

- a) polyether groups in an amount of 25 to 90 parts by weight, preferably of 50 to 80 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product,
- b) urethane groups



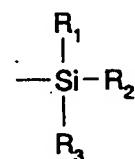
in an amount of 0.5 to 10 parts by weight, preferably of 1 to 8 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product,

- c) urea groups

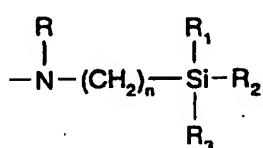


in an amount of 0.5 to 10 parts by weight, preferably 1 - 8 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product, and

- d) terminal alkoxy silyl groups



in an amount of 1 to 25 parts by weight, preferably 2 to 10 parts by weight, per 100 parts by weight of polyaddition product, the alkoxy silyl groups in the polyadduct being introduced by means of the following compounds and having the following formula:



where

n

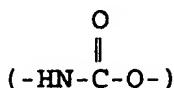
represents the numbers 1 to 6, preferably the number 3,

R denotes hydrog n or $-(CH_2)_nSiR_1R_2R_3$,
 R₁ denotes C₁-C₄-alkoxy, preferably methoxy or ethoxy,
 R₂ and R₃ have the same meaning as R₁ and additionally represent the methyl or ethyl group,
 at least one methacrylate in monofunctional or polyfunctional form, at least one catalyst for polymerization under the influence of high temperatures, low temperatures or light, and at least one catalyst for the condensation of the silicopolyether.

Revendications

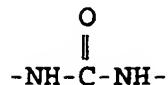
Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, LI, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LU, NL, SE

1. Matières plastiques durcissables en plusieurs étapes, constituées d'au moins un silicopolyéther, au moins un monomère durcissable par radicaux ainsi qu'au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.
2. Matières plastiques durcissables en plusieurs étapes, constituées de produits de polyaddition contenant des groupes éther, uréthane et urée porteurs de groupes terminaux alkoxy silyle, de structure moléculaire principalement linéaire avec des segments éther, uréthane et urée à liaison exclusivement aliphatique ou cycloaliphatique et ayant un poids moléculaire moyen Mn de 800 à 20 000, caractérisées par
 - a) une teneur en groupes polyéther de 25 à 90 parties en poids, de préférence de 50 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition,
 - b) une teneur en groupes uréthane



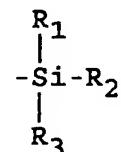
de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition,

c) unité neur en groupes uré

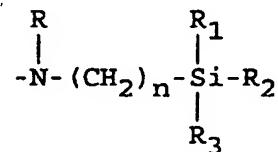


de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition et

d) une teneur en groupes alkoxy silyle terminaux



de 1 à 25 parties en poids, de préférence de 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition, les groupes alkoxy silyle présents dans le produit de polyaddition étant introduits par les composés suivants et présentant la formule suivante :



où

n représente des nombres de 1 à 6, de préférence le nombre 3,

R est de l'hydrogène ou un groupe $-(CH_2)_nSiR_1R_2R_3$,

R₁ est un groupe alkoxy en C₁ à C₄, de préférence méthoxy ou éthoxy,

R₂ et R₃ présentent la même définition que R₁ et représentent en outre le groupe méthyle ou éthyle,

au moins un méthacrylate sous forme monofonctionnelle ou polyfonctionnelle, au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

3. Matières plastiques durcissables en plusieurs étapes selon les revendications 1 et 2, caractérisées en ce que les méthacrylates sont conte-

nus dans, l mélange avec le silicopolyéther en proportion allant jusqu'à 10 à 90 % en poids par rapport au silicopolyéth r.

4. Matières plastiques durcissables en plusieurs étapes suivant les revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent des catalyseurs qui conviennent pour la polymérisation à chaud, à froid et à la lumière, en quantités de 0,01 à 10 % en poids, par rapport à la matière polymérisable. 5

5. Utilisation de matières plastiques durcissables en plusieurs étapes suivant les revendications 1 à 4 dans le domaine dentaire pour la fabrication de dents ou de parties de dents artificielles. 10

6. Articles dentaires, fabriqués en matières plastiques durcissables en plusieurs étapes suivant la revendication 1. 15

7. Dents artificielles, fabriquées en matières plastiques durcissables en plusieurs étapes suivant la revendication 1. 20

8. Parties de dents artificielles, fabriquées en matières plastiques durcissables en plusieurs étapes suivant la revendication 1. 25

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Article dentaire, fabriqué à partir d'au moins un silicopolyéther, au moins un monomère durcissable par radicaux ainsi qu'au moins un catalyseur pour la polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther. 30

2. Article dentaire, fabriqué à partir de produits de polyaddition contenant des groupes éther, uréthane et urée porteurs de groupes terminaux alkoxy silyle, ayant une structure moléculaire principalement linéaire avec des segments éther, uréthane et urée en liaison exclusivement aliphatique ou cycloaliphatique et ayant un poids moléculaire moyen Mn de 800 à 20 000, caractérisé par 35

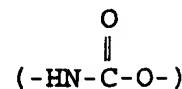
a) une teneur en groupes polyéther de 25 à 90 parties en poids, de préférence de 50 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition, 40

b) une teneur en groupes uréthane 45

c) une teneur en groupes urée 50

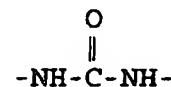
d) une teneur en groupes alkoxy silyle terminaux 55

b) une teneur en groupes uréthane



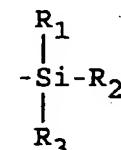
de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition,

c) une teneur en groupes urée

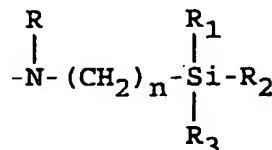


de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition et

d) une teneur en groupes alkoxy silyle terminaux



de 1 à 25 parties en poids, de préférence de 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition, les groupes alkoxy silyle présents dans le produit de polyaddition étant introduits par les composés suivants et présentant la formule suivante :



où

n représente des nombres de 1 à 6, de préférence le nombre 3,

R est de l'hydrogène ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,

R₁ est un group alkoxy n C₁ à C₄, de préférence méthoxy ou éthoxy,

R₂ et R₃ présentent la même définition qu' R₁ et

r prés entent en outre le groupe méthyle ou éthyle,
au moins un méthacrylat sous forme monofonctionnelle ou polyfonctionnelle, au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

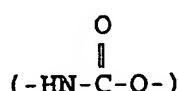
3. Dents artificielles, fabriquées à partir d'au moins un silicopolyéther, au moins un monomère durcissable par radicaux ainsi qu'au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

4. Parties de dents artificielles, fabriquées à partir d'au moins un silicopolyéther, au moins un monomère durcissable par radicaux ainsi qu'au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

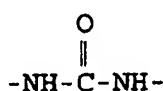
5. Utilisation d'articles dentaires, fabriqués à partir d'au moins un silicopolyéther, au moins un monomère durcissable par radicaux ainsi qu'au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

6. Utilisation d'articles dentaires, fabriqués en produits de polyaddition contenant des groupes éther, uréthane et uréé, porteurs de groupes terminaux alkoxy silyle, ayant une structure moléculaire principalement linéaire avec des segments éther, uréthane et urée en liaison exclusivement aliphatique ou cycloaliphatique et ayant un poids moléculaire moyen Mn de 800 à 20 000, caractérisés par

a) une teneur en groupes polyéther de 25 à 90 parties en poids, de préférence de 50 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition,
b) une teneur en groupes uréthane

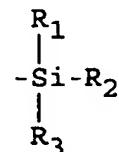


de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition,
c) une teneur en groupes urée



5

de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 8 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition t
d) une teneur en groupes alkoxy silyle terminaux



10

15

20

25

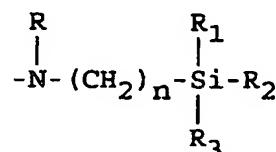
30

35

40

45

de 1 à 25 parties en poids, de préférence de 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de produit de polyaddition, les groupes alkoxy silyle présents dans le produit de polyaddition étant introduits par les composés suivants et présentant la formule suivante :



où

n représente des nombres de 1 à 6, de préférence le nombre 3,

R est de l'hydrogène ou un groupe $-(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,

R₁ est un groupe alkoxy en C₁ à C₄, de préférence méthoxy ou éthoxy,

R₂ et R₃ présentent la même définition que R₁ et représentent en outre le groupe méthyle ou éthyle,

au moins un méthacrylate sous forme monofonctionnelle ou polyfonctionnelle, au moins un catalyseur de polymérisation à chaud, à froid ou à la lumière et au moins un catalyseur de condensation du silicopolyéther.

50

55